



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012137030/04, 29.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.08.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.08.2012

(45) Опубликовано: 27.01.2014 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2010065216 A2, 10.06.2010. H.J.

Seebald, Prof.Dr. W. Schunack "Reaktionen an
Aluminiumoxiden. 5.Mill.: Umsetzungen von
Cyclohexanon an Aluminiumoxid" Archiv der
Pharmazie, 1974, 307 (3), pp 161-167. Waldvogel,
S.R.; Welschoff, N. "Synthesis of triphenylenes,
tetraphenylenes, and related compounds" Science
of Synthesis (2010)45b pp.1147-1191. JP
2012144508 A, 02.08.2012.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
центр интеллектуальной собственности, Т.В.
Маркс

(72) Автор(ы):

Копчук Дмитрий Сергеевич (RU),
Зырянов Григорий Васильевич (RU),
Ковалев Игорь Сергеевич (RU),
Чупахин Олег Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

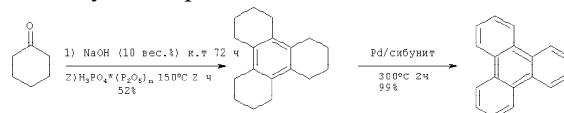
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИФЕНИЛЕНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области
органического синтеза полиядерных
углеводородов. Предлагается способ синтеза
трифенилена путем взаимодействия на первой
стадии циклогексанона последовательно
с NaOH, полифосфорной кислотой с
получением додекагидротрифенилена,
который на второй стадии обрабатывают
катализатором в атмосфере аргона. При этом
на первой стадии применяют непрерывную
экстракцию при выделении

додекагидротрифенилена. На второй стадии
используют катализатор палладий на
сибуните. В ходе реакции с катализатором
особо чистый трифенилен возгоняют на
холодную поверхность.



Способ синтеза позволяет получить из
доступных реагентов особо чистый
возогнанный трифенилен с хорошим выходом.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 15/38 (2006.01)*C07C 5/367* (2006.01)*C07C 1/207* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012137030/04, 29.08.2012**(24) Effective date for property rights:
29.08.2012

Priority:

(22) Date of filing: **29.08.2012**(45) Date of publication: **27.01.2014 Bull. 3**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU,
tsentr intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Kopchuk Dmitrij Sergeevich (RU),
Zyrjanov Grigorij Vasil'evich (RU),
Kovalev Igor' Sergeevich (RU),
Chupakhin Oleg Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

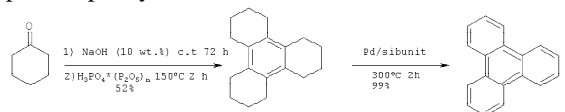
**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)****(54) METHOD OF TRIPHENYLENE OBTAINING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed is method of triphenylene synthesis by successive interaction of cyclohexanone with NaOH, polyphosphoric acid at first stage with obtaining dodecahydrotriphenylene, which is processed with catalyst in argon atmosphere at second stage. Continuous extraction with release of dodecahydrotriphenylene is applied at first stage. Palladium on sibunit catalyst is applied at second

stage. In the course of reaction with catalyst highly pure triphenylene is sublimated onto cold surface.



EFFECT: method of synthesis makes it possible to obtain highly pure sublimated triphenylene with good output from available reagents.

1 ex

1. Область техники, к которой относится изобретение.

Изобретение относится к области органического синтеза полиядерных углеводородов, многие из которых обладают сенсорными свойствами, используются в качестве полупроводниковых материалов, материалов для жидких кристаллов и т.д.

Одним из углеводородов, к которым всколыхнулся интерес, является трифенилен. Благодаря своей геометрии трифенилен и его производные способны образовывать микро- и наноразмерные суп-рамолекулярные структуры дискотического или колончатого типа.

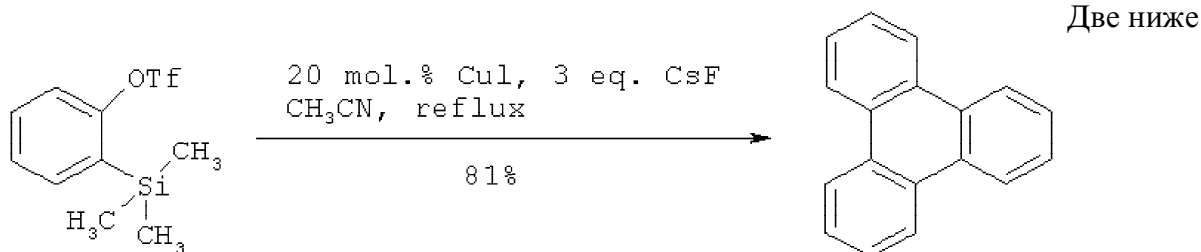
Например, трифенилены, модифицированные триазолами посредством алкильных фрагментов, образуют упорядоченные колончатые структуры в твердом состоянии и высокопористые органогели в растворе циклогексана. Полученные материалы показали высокую селективность к нитроароматическим соединениям в растворе и твердом состоянии (V. Bhalla, H. Singh, M. Kumar, S.K. Prasad Triazole-Modified Triphenylene Derivative: Self-Assembly and Sensing Applications Langmuir 2011, 27, 15275-15281).

На основе трифенилена синтезированы соединения, обладающие сенсорными свойствами и предназначенные для удаленного обнаружения присутствия нитроароматических соединений на поверхностях, в растворах неполярных растворителей, воды и в воздухе, в сверхмалых концентрациях на основании изменения оптических свойств - тушения фотолюминесценции. Микро- и нановолокна, полученные вакуум-возгонкой трифенилена при температуре 150-180°C продемонстрировали высокую селективность к парам нитробензола, что делает перспективным получение простейших наноструктурированных материалов на основе данных соединений (H. Wang, X. Xu, A. Kojtari, H.-F. Ji Triphenylene Nano/Microwires for Sensing Nitroaromatics J. Phys. Chem. C 2011, 115, 20091-20096). Изобретение может быть использовано для синтеза сенсорных замещённых трифениленов, которые могут найти применение в таможенных службах, силовых структурах (армия, полиция и т.д), научно-исследовательских лабораториях, а также в быту и сельском хозяйстве.

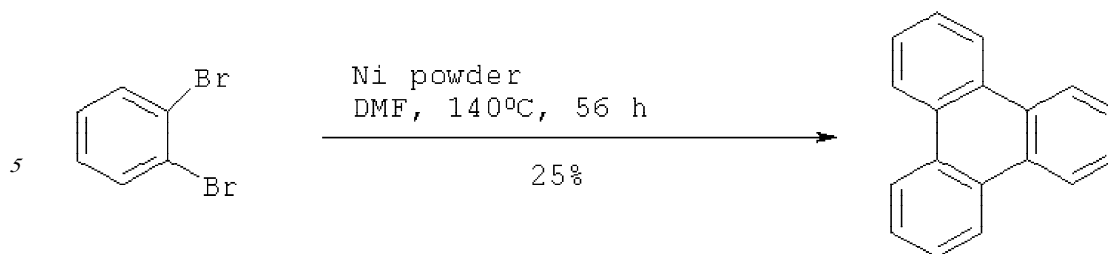
2. Уровень техники.

Трифенилен известен достаточно давно, и известно много способов его получения, однако все они имеют недостатки и ограничения. Существуют также примеры одностадийных синтезов:

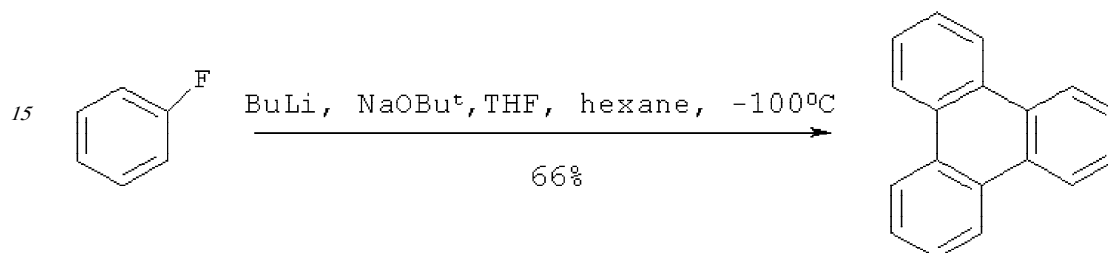
Например, в работе (Xie C, Liu L., Zhang Y., Xu P. Org. Lett., 2008, 10, 2393-2396) трифенилен был получен с хорошим выходом в мягких условиях, но использовалось трудно доступное и дорогое соединение - трифлат 2-триметилсилилфенола. Учитывая трудоемкость и сомнительную доступность исходного ортобромфенола и его токсичность, данный способ получения не выглядит привлекательным:



приведенные методики не воспроизводятся. При использовании более дешевого 1,2-дибромбензола и порошка никеля авторами (Chao C.S., Cheng C.H., Chang C.T. J. Org. Chem., 1983, 48, 4904-4907) в результате длительного нагревания был получен трифенилен с достаточно малым выходом 25%:



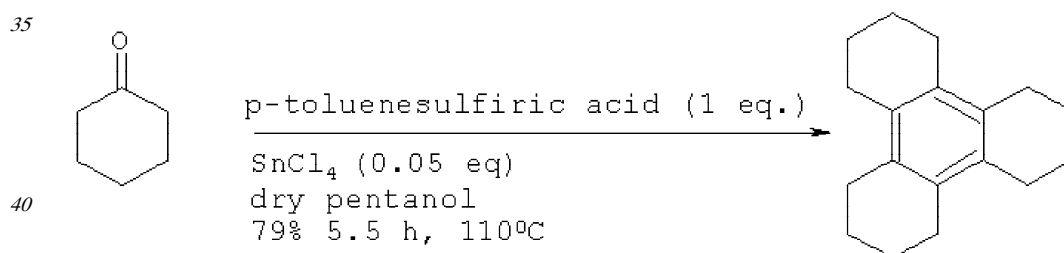
10 При обработке фторбензола бутиллитием в смеси с третбутилатом натрия в тетрагидрофуране при температуре -100°C был получен трифенилен с выходом 66% (Fossatelli M., Brandsma L. Synthesis, 1992, 756):



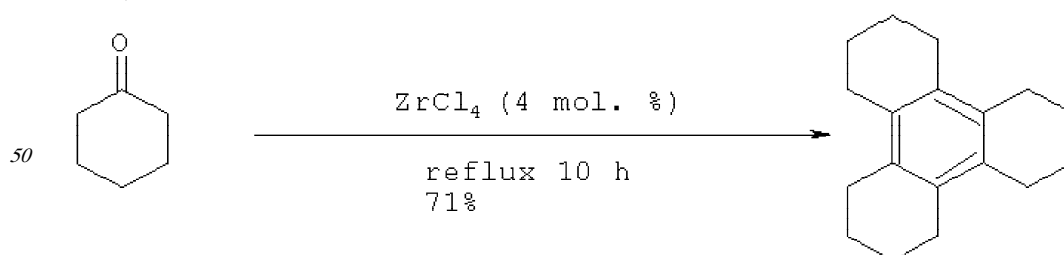
20 Несмотря на кажущуюся простоту, одностадийные синтезы требуют либо применение различных дорогостоящих реагентов, субстратов и катализаторов или сильно токсичных галогенпроизводных бензола, что плохо соотносится с задачами современной «зелёной» химии.

25 Классический синтез трифенилена двухстадийный, заключается в циклизации исходного вещества в 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-додекагидротрифенилен (далее додекагидротрифенилен) на первой стадии и ароматизация додекагидротрифенилена в трифенилен на второй стадии.

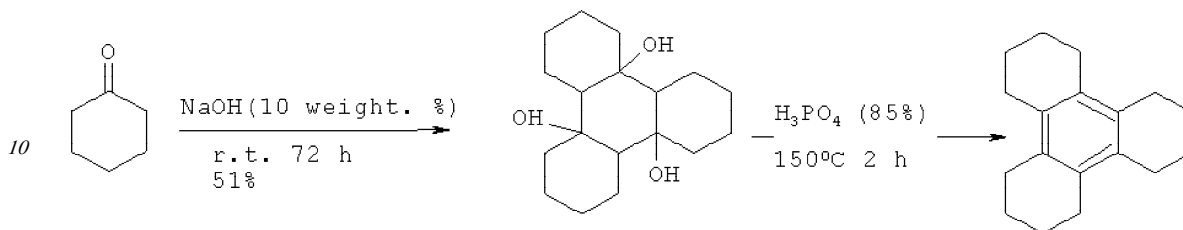
30 Анализ мировой литературы показал, что при получении додекагидротрифенилена чаще всего используется реакция альдольной тримеризации циклогексанона под воздействием кислой среды, в том числе кислот Льюиса. При этом получают хорошие выходы продукта (Jing X., Xu F., Zhu Q., Ren X., Yan C., Wang L., Wang J. Synthetic Communications, 2005, 35, 3167-3171):



45 При использовании хлористого циркония был получен додекагидротрифенилен с выходом 71% (Wei J., Jia X., Yu J., Shi X., Zhang C., Chen Z. Chem. Commun., 2009, 4714-4716):



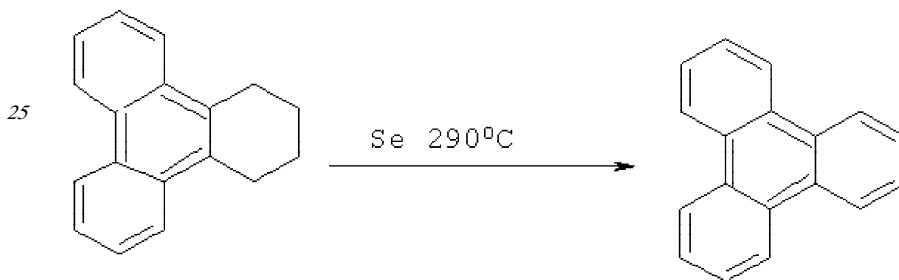
В качестве прототипа нами была выбрана реакция циклогексанона с порошкообразным гидроксидом натрия при встряхивании, в результате которой получается тригидрок-сиоктадекагидротрифенилен, который превращается в додекагидротрифенилен обработкой фосфорной кислотой (85%) (H.J. Seebald und W. Schunack, Archiv der Pharmazie, 1974 vol. 307, p. 161):



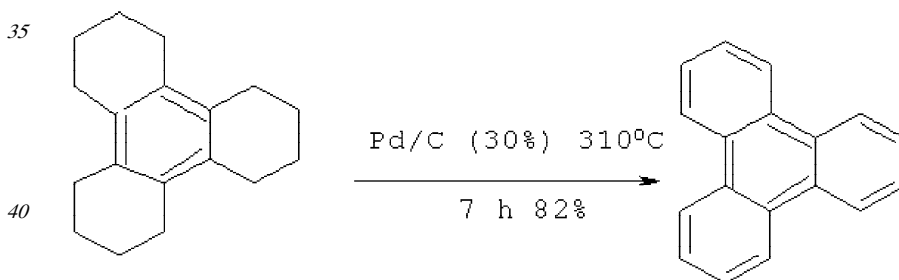
Данная реакция выгодно отличается от перечисленных отсутствием дорогих реактивов, простотой и хорошим выходом, не требует применения дорогих катализаторов, кислот Льюиса и т.д.

Трифенилен получают из додекагидротрифенилена при обработке катализаторами - переходными металлами или действием окислителей.

При длительном нагревании (10 ч.) тетрагидротрифенилена с селеном был получен трифенилен (Ernst Bergmanann, O. Blum-bergmann J. of Am. Chem. Soc. 1937 , vol.59, p.1441):



В качестве прототипа нами была выбрана реакция дегидрирования додекагидротрифенилена палладием на углероде (Klemm L.H., Hall E., Cousins L., Klopfenstein C.E. J. Heterocyclic Chem., 1987, 24, 1749-1755):



При использовании данной реакции можно получить возогнанный особо чистый трифенилен, т.к. он сублимируется в отличие от додекагидротрифенилена, а побочные продукты в реакции отсутствуют.

3. Сущность изобретения

Сущность изобретения составляет способ синтеза трифенилена путем взаимодействия на первой стадии циклогексанона последовательно с NaOH, полифосфосфорной кислотой с получением додекагидротрифенилена, который на второй стадии обрабатывают катализатором, отличающийся применением на первой стадии непрерывной экстракции при выделении додекагидротрифенилена, на второй стадии отличающийся использованием катализатора палладий на сибуните,

атмосферы аргона, и что в ходе реакции с катализатором особо чистый трифенилен возгоняли на холодную поверхность.

Заявляемый способ синтеза позволяет получить из доступных реагентов особо чистый возгонянный трифенилен с общим выходом 51 %, считая на легко доступный цикло-гексанон.

4. Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения.

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР записаны на приборе Bruker DRX-400, внутренний стандарт - ТМС. Масс-спектры получены на приборах "Varian MAT-311A", ионизация потоком электронов, энергия ионизирующих электронов 70эВ, прямой ввод образцов, температура ионизационной камеры 100-300°C и на масс-спектрометре серии MicrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics (Бремен, Германия), оснащённым электроспреем источником ионизации, шестипор-товым краном и устройством прямого ввода kd Scientific (скорость потока 180 мкл/час). Контроль за масс-спектрометром осуществлялся с помощью программного обеспечения micrOTOFcontrol 2.3 patch 1 и HyStar 3.2 (Bruker Daltonics). Номинальное разрешение прибора 17500. Элементный анализ осуществлялся на приборе Perkin-Elmer 2400-II. Температуры плавления не корректировались. Контроль за ходом реакции и чистотой продуктов осуществлялся методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент - этилацетат, проявление - УФ светом.

4.1. Додекагидротрифенилен.

Прокаленный сухой гидроксид натрия (6 г, 0.15 моль) добавляют к сухому свежепере-гнанному циклогексанону (60 мл, 0.58 моль) и перемешивают полученную смесь при комнатной температуре в течение 3 дней. Воду (150 мл) добавляют к реакционной массе при перемешивании, осадок отфильтровывают, промывают соляной кислотой (10%) и водой, сушат. Полученный полупродукт без дополнительной очистки добавляют к полифосфорной кислоте (40 г) и перемешивают полученную смесь при 150°C в течение 2 ч. Реакционную массу смешивают с безводным сульфатом натрия (100 г), помещают в аппарат Сокслета и непрерывно экстрагируют продукт петролейным эфиром ($T_{\text{кип}}$ 40-70°C). Осадок отфильтровывают, промывают гексаном, сушат. Выход 24 г (0.1 моль, 52%). ^1H ЯМР (CDCl_3): 1.78 (м, 12H, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2$), 2.58 (м, 12H, $\text{Ar-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): 23.23, 26.98, 132.77. EI-MS (m/z (%)): 240 (100).

Трифенилен. а) Додекагидротрифенилен (24 г, 0.1 моль) и 10% палладий на сибуните (4 г) нагревают при 300°C в течение 10 ч в атмосфере аргона над охлаждаемой проточной водой поверхностью. Сублимированный продукт механически снимают с поверхности. Выход 22.57 г (0.099 моль, 99%). ^1H ЯМР (CDCl_3): 7.66 (м, 6H), 8.66 (м, 6H). ^{13}C ЯМР (CDCl_3): 123.33, 127.23, 129.85. EI-MS (m/z): 228 (100). Для $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ найдено С 94.56% Н 5.21%, расч. С 94.70% Н 5.30%.

б) Та же операция, но проведенная с палладием (10%) на углероде и без атмосферы аргона дает выход 80%

Заявленное соединение представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в нитробензоле, бензоле, хлороформе, нерастворимое в метаноле и воде.

Формула изобретения

Способ синтеза трифенилена путем взаимодействия на первой стадии циклогексанона последовательно с NaOH, полифосфорной кислотой с получением додекагидротрифенилена, который на второй стадии обрабатывают катализатором,

отличающийся применением на первой стадии непрерывной экстракции при
выделении додекагидротрифенилена, на второй стадии отличающийся использованием
катализатора палладий на сибуните, атмосферы аргона, и что в ходе реакции с
катализатором особо чистый трифенилен возгоняли на холодную поверхность

